

УДК 662.7:662.749.33

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЯ ГЖ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАСТООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© 2018 г. П. Н. Кузнецов<sup>1,\*</sup>, А. В. Обухова<sup>1,\*</sup>, Л. И. Кузнецова<sup>1</sup>, Ф. А. Бурюкин<sup>2,\*\*</sup>, Н. И. Павленко<sup>1,\*</sup>, С. М. Колесникова<sup>1,\*</sup>, Е. С. Каменский<sup>1,\*</sup>, Н. В. Перминов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

\*e-mail: kpn@icct.ru

\*e-mail: lab9team@rambler.ru

\*\*e-mail: fburyukin@sf-kras.ru

Поступила в редакцию 25.01.2018 г.

Изучен процесс термического растворения угля марки ГЖ в среде различных технических пастообразователей: в смоле коксования (СК), антраценовой фракции смолы коксования (АФСК), тяжелой смоле полукоксования (ТСПК) и нефтяном газойле (НГ). Установлено, что присутствие в растворителе поликонденсированных молекул с низкой степенью замещения ароматических колец и соединений, обладающих водорододонорной и сольватирующей активностью, способствует эффективному протеканию процесса терморастворения каменного угля при невысокой температуре 380 °С. Наиболее высокие выходы растворимых веществ (78–85%) достигнуты при проведении процесса в среде АФСК и СК.

Ключевые слова: каменный уголь, пастообразователь, терморастворение, непоподобный продукт

DOI: 10.1134/S0023117718050067

### ВВЕДЕНИЕ

Связующие материалы – важный компонент при производстве большинства видов высокотехнологичных углеродных материалов. Их качество в значительной мере определяет уровень физико-механических характеристик получаемого продукта. В качестве связующего широко используется каменноугольный пек – побочный продукт процесса коксования каменных углей при получении кокса для нужд черной металлургии. Состав пека представлен сложной смесью поликонденсированных ароматических углеводородов и гетероциклических соединений [1, 2].

Современные направления модернизации процессов черной металлургии, предусматривающие снижение расхода кокса, приводят к снижению выработки каменноугольной смолы и, как следствие, пека. В настоящее время отечественная коксохимическая промышленность не обеспечивает потребности в пеке, особенно возрастающие потребности алюминиевой промышленности для производства анодов. Важно также отметить непрерывное увеличение требований к качеству пека в различных отраслях промышленности и его ограниченный ассортимент, что, в свою очередь, тормозит развитие производства

прогрессивных углеродных материалов [2, 3]. Отмеченные разнонаправленные тенденции производства пека и потребности в нем характерны не только для России, но и для многих стран, в совокупности они выдвигают задачу создания нового способа получения заменителя каменноугольного пека, минуя процесс коксования.

В настоящее время создаваемые производства альтернативных пеков базируются в основном на нефтяном сырье [4–6]. Перспективным способом получения альтернативного пека из угля является термохимическое превращение в среде органического растворителя [7, 8]. Традиционно этот процесс ориентирован на достижение глубокой деструкции органической массы угля с получением светлых углеводородных фракций топливного назначения. При изменении параметров процесса можно получать поликонденсированные ароматические углеводородные продукты, которые составляют основу пека [9–13].

Этот подход базируется на том, что в составе органической массы углей изначально присутствуют фрагменты, включающие полициклические ароматические молекулы. В структуре угля они ассоциированы посредством множественных межмолекулярных взаимодействий и мостико-

вых сшивок в крупные молекулы, олигомеры и мультимеры. Роль сшивок играют в основном эфирные и короткие метиленовые группы. Прочность таких сшивок зависит, в частности, от степени конденсированности ароматических фрагментов [14]. В органической массе каменных углей средней и высокой степени метаморфизма с повышенным содержанием полиароматических фрагментов значительную роль в ассоциации играют невалентные межмолекулярные взаимодействия различной природы [15]. Нарушение межмолекулярной ассоциации сопровождается размягчением угля и его переходом в пластическое состояние. В присутствии растворителя с сольватирующими свойствами пластическая масса угля может переходить в растворимое (или коллоидное) состояние. Содержащиеся в ней поликонденсированные ароматические углеводороды могут служить источником получения заменителя каменноугольного пека.

Опубликованные в литературе данные показывают, что выход и состав продуктов в процессе термического растворения сложным образом зависят от свойств угля, растворителя и температуры. Так, по данным [8, 16], наиболее высокий выход растворимых продуктов достигался при терморазложении каменных углей средней стадии метаморфизма с содержанием углерода около 85%. Продукты содержали в основном высококипящие фракции.

Цель данной работы — исследование влияния технических полиароматических пастообразователей на выход и состав продуктов терморазложения каменного угля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали каменный уголь Чаданского месторождения (ООО “Тувинская горно-рудная компания”). По паспортным данным, он соответствовал марке газовый жирный 1ГЖ с толщиной пластического слоя 19–20 мм и температурой размягчения 340–350°C. Выход летучих веществ составлял 35.8%, содержание минеральных веществ — 5.2%. Уголь характеризовался следующим элементным составом, мас. %: углерод 84.0, водород 5.4, азот 1.1, сера 0.6 и кислород 8.9. Отобранную пробу угля измельчали (фракция менее 1 мм со средним размером частиц 0.4 мм) и высушивали в вакуумном шкафу при 85°C.

В качестве растворителей-пастообразователей использовали 1-метилнафталин (марки “технический” с содержанием основного вещества 95%) и технические углеводородные фракции: тяжелую смолу полукоксования (ТСПК) каменного угля марки Д — завод полукоксования, г. Ленинск-Кузнецкий; смолу коксования (СК) — АО “Алтай-Кокс”, г. Заринск; антраценовую фрак-

цию смолы коксования (АФСК) — АО “Кокс”, г. Кемерово; нефтяной газойль каталитический (НГ) — сырье для производства техуглерода, марки А — АО Газпромнефть—Омский НПЗ, г. Омск.

Элементный анализ угля и растворителя осуществляли на анализаторе *Flash EA<sup>TM</sup> 1112* (в Красноярском региональном центре коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” (КРЦКП ФИЦ КНЦ СОРАН)).

Особенности молекулярного состава органической массы угля (ОМУ), растворителей и продуктов характеризовали по ИК-спектрам, которые снимали на ИК-Фурье-спектрометре *Bruker Tensor-27* (КРЦКП ФИЦ КНЦ СОРАН). Характеристики пространственного строения угля и получаемых твердых продуктов определяли по дифрактограммам, которые записывали на дифрактометре *PANalytical X'Pert PRO* в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Определение параметров структуры осуществляли по методикам работ [17, 18].

Процесс терморазложения угля проводили на экспериментальной установке, оборудованной автоклавом объемом 2 л с механической мешалкой (скорость вращения мешалки 120–160 об/мин) при температуре 380°C и соотношении уголь : растворитель = 1 : 2. По окончании реакции температуру снижали, после чего содержимое автоклава в расплавленном виде выгружали через нижний сливной патрубок в обогреваемый цилиндр-отстойник, где при температуре 250°C происходило осаждение твердых частиц (минеральных веществ и угольного остатка). После отстаивания, охлаждения и отделения донного зольного осадка получали обеззоленный пекосодержащий экстракт. Групповой состав полученных экстрактов характеризовали по растворимости в толуоле и хинолине стандартными методами по ГОСТ 10200-83. Температуру размягчения определяли по ГОСТ 9950-83 (метод “кольцо и шар”).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре угля (рис. 1) наблюдались интенсивные полосы поглощения (п.п.) валентных колебаний алифатических C—H-связей в области 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  и деформационных колебаний при 1460–1370  $\text{см}^{-1}$ . Полосы с максимумами при 3048 и 1600  $\text{см}^{-1}$  и в области 700–900  $\text{см}^{-1}$  отражали присутствие различных ароматических структур. Широкая высокочастотная п.п. с максимумом при 3450  $\text{см}^{-1}$  обусловлена водородосвязанными фенольными O—H-группами. Анализ других кислородсодержащих фрагментов по поглощению в области 1300–1000  $\text{см}^{-1}$  затруднен из-за наложения п.п. от минеральных веществ.

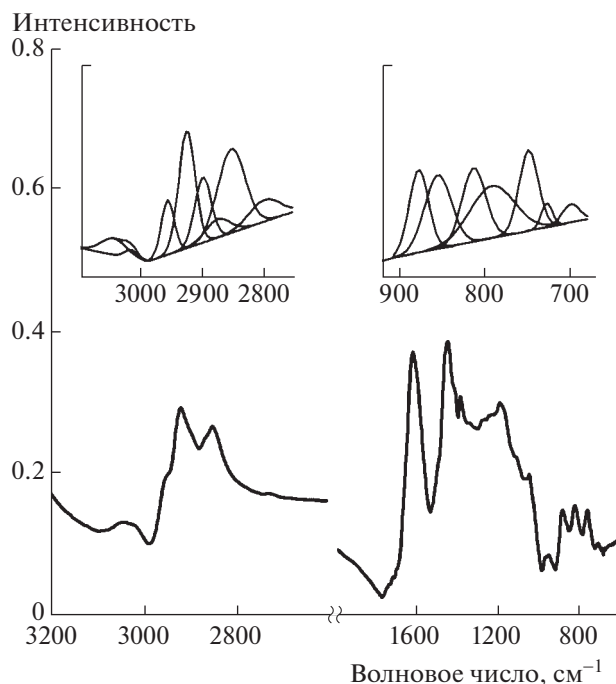


Рис. 1. ИК-спектр угля 1ГЖ.

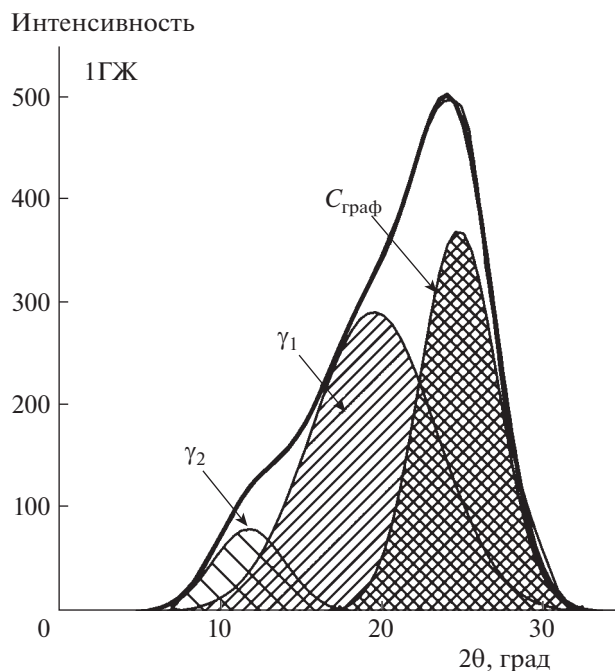
Путем разложения спектра определены следующие показатели молекулярного состава угля: индекс ароматичности  $H_{ar}$ , степень замещения ароматических колец и соотношение групп  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  в молекулах. Индекс ароматичности  $H_{ar}$  оценивали по отношению интегральной интенсивности п.п. валентных колебаний ароматических  $\text{C}-\text{H}$ -связей в области  $3100-3000\text{ см}^{-1}$  ( $A_{ar}$ ) и алифатических  $\text{C}-\text{H}$ -связей в области  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  ( $A_{al}$ ). Показатель степени замещения ароматических колец оценивали по отношению интенсивности п.п. при  $730\text{ см}^{-1}$  (малозамещенные ароматические молекулы) к суммарной интенсивности п.п. в области  $900-700\text{ см}^{-1}$  ( $A_{700-900}$ ) (ароматические молекулы с различной степенью замещения). Соотношение групп  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  определяли по отношению интенсивностей п.п. при  $2958$  и  $2920\text{ см}^{-1}$ . При оценке указанных показателей учитывали [19], что отношение коэффициента экстинкции для валентных колебаний ароматических  $\text{C}-\text{H}$ -связей к коэффициенту экстинкции для алифатических  $\text{C}-\text{H}$ -связей для каменных углей составляет в среднем  $0.22$ , а для  $\text{C}-\text{H}$ -связей в  $\text{CH}_2$ -группах и в  $\text{CH}_3$ -группах —  $0.5$ . Расчет проводили по уравнениям (1) и (2).

Индекс ароматичности

$$H_{ar} = \frac{A_{ar}/0.22A_{al}}{1 + (A_{ar}/0.22A_{al})} \times 100, \% \quad (1)$$

Соотношение

$$\text{CH}_3/\text{CH}_2 = 0.5 \times (A_{2958\text{ см}^{-1}}/A_{2920\text{ см}^{-1}}). \quad (2)$$

Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы угля 1ГЖ:  $C_{\text{граф}}$  — сравнительно упорядоченная графитоподобная компонента;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — мало упорядоченные структурные компоненты ОМУ.

По данным анализа, индекс ароматичности  $H_{ar}$  и степень замещения ароматических колец молекул органической массы угля составляли  $25$  и  $0.20\%$  соответственно. Соотношение  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  в алифатических фрагментах —  $0.18$ .

На дифрактограмме угля наблюдались широкие рефлексы в областях  $2\theta$  от  $7$  до  $34^\circ$  и от  $34$  до  $52^\circ$ , обусловленные определенным упорядочением фрагментов органической массы. На рис. 2 приведен фрагмент дифрактограммы с разложением асимметричного рефлекса в области  $2\theta$  от  $7$  до  $34^\circ$  на три гауссианы — сравнительно упорядоченную графитоподобную компоненту ( $C_{\text{граф}}$ ) с максимумом при  $2\theta = 25^\circ$ , содержащую упакованные в пачки плоские полиароматические молекулы, и две менее упорядоченные  $\gamma$ -компоненты, расположенные на периферии графитоподобных пакетов с максимумами при  $2\theta = 17^\circ$  и  $9^\circ$  [17, 18]. Согласно [17],  $\gamma_1$ -компонента ( $2\theta = 17^\circ$ ) представляет алкилароматические и нафтенароматические структуры, а  $\gamma_2$ -компонента ( $2\theta = 9^\circ$ ) — наименее упорядоченные парафиновые и кислородсодержащие структуры.

В структуре угля преобладали малоупорядоченные  $\gamma$ -компоненты ( $59\%$ ). Содержание графитоподобной компоненты составляло  $41\%$ , в среднем пакеты состояли из  $4.4$  слоев-графенов с расстоянием между ними  $3.6\text{ \AA}$  и диаметром около  $19\text{ \AA}$ , что может соответствовать средней полициклической ароматической молекуле с  $6-8$  кон-

Таблица 1. Характеристика применяемых в процессе растворителей

Растворитель	Элементный состав, мас. %			Температурный интервал выделения летучих веществ, °С	Температура максимальной скорости выделения летучих, °С
	С	Н	Н + S + O		
ТСПК	83.7	7.0	9.3	150–350	290
АФСК	87.6	5.2	7.2	150–350	295
СК	91.1	5.5	3.4	350–550	443
НГ	90.6	8.4	1.0	307–508	400

денсированными бензольными кольцами. Малоупорядоченные  $\gamma$ -компоненты отличались более рыхлой упаковкой со средним расстоянием между нафтенароматическими и ароматическими фрагментами 6.5 Å.

Характеристики растворителей-пастообразователей представлены в табл. 1. Содержание водорода увеличивалось в ряду АФСК < СК < ТСПК < НГ < 1-метилнафталин. Значительно различались температурные интервалы выделения летучих веществ, определенные по данным термического анализа и фракционной разгонки, 1-Метилнафталин с двумя конденсированными ароматическими кольцами имел наиболее низкую температуру кипения (245°C). Для ТСПК и АФСК максимальная скорость выделения летучих веществ соответствовала температуре 290–295°C, практически полное улетучивание

достигалось при 350°C, в тигле оставался коксовый остаток в количестве 2–3%. Температура начала кипения нефтяного газойля составляла 221°C, 90% выкипало при 490°C. Смола коксования, содержащая сложную смесь поликонденсированных ароматических молекул, отличалась широким температурным интервалом выделения летучих веществ вплоть до 508°C.

На рис. 3 представлены ИК-спектры, показывающие разный молекулярный состав растворителей. Для всех образцов наблюдались п.п. при 3000–2800 см<sup>-1</sup> и 1460–1370 см<sup>-1</sup>, обусловленные присутствием алифатических соединений. Полосы при 3048, 1600 и 900–700 см<sup>-1</sup> разной интенсивности указывали на присутствие ароматических соединений. Спектр для ТСПК отличался широкой и интенсивной полосой с максимумом при 3400 см<sup>-1</sup> (рис. 3, кривая 1), отвечающей за присутствие фенольных гидроксидов. В спектре АФСК полоса с максимумом при 3425 см<sup>-1</sup> имела сравнительно низкую интенсивность, что указывало на невысокую концентрацию фенольных гидроксидов и азотсодержащих гетероциклических соединений (таких, как карбазол, хинолин, их производных). Подобные вещества обладают сольватирующими свойствами и могут способствовать переходу в раствор фрагментов угля при его терморазрушению. Нефтяной газойль содержал преимущественно алифатические углеводороды, практически отсутствовали кислород- и азотсодержащие соединения.

Рассчитанные по спектрам характеристики молекулярного состава приведены в табл. 2. Наиболее высокую ароматичность  $H_{ar}$  и наиболее низкую степень замещения ароматических колец имели АФСК и СК. Смола ТСПК имела низкую ароматичность ( $H_{ar} = 27\%$ ) и наиболее высокое содержание метиленовых цепочек (соотношение  $CH_3/CH_2 = 0.54$ ), чем остальные растворители. Наиболее низкой степенью ароматичности отличался НГ. Отметим, что в ряду растворителей ароматичность 1-метилнафталена (исходя из числа алифатических и ароматических С–Н-связей в молекуле) составляла 70%.

**Термическое растворение угля.** В табл. 3 приведены показатели терморазрушения угля в раз-

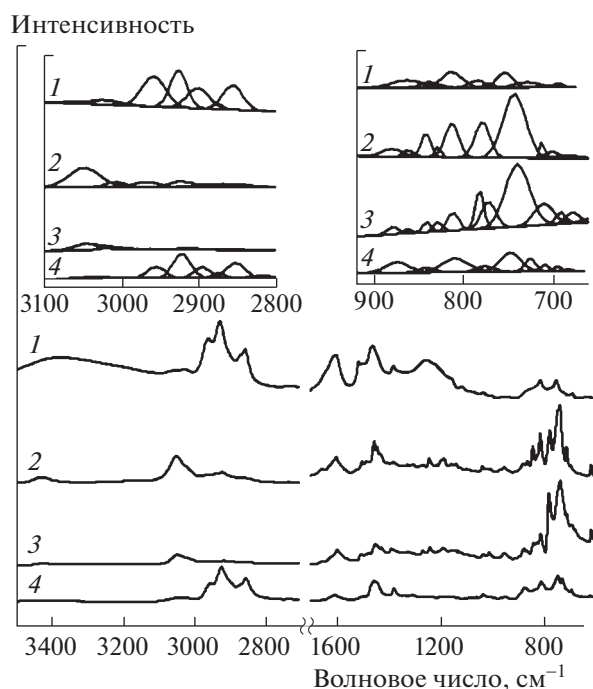


Рис. 3. ИК-спектры растворителей, использованных в процессе терморазрушения угля: 1 – ТСПК; 2 – АФСК; 3 – СК; 4 – НГ.

**Таблица 2.** Характеристики молекулярного состава растворителей по данным ИК-спектроскопии

Растворитель	Ароматичность, % $H_{ar}$	Степень замещения ( $A_{730}/A_{700-900}$ )	Отношение $CH_3/CH_2$
ТСПК	27	0.20	0.54
АФСК	87	0.47	0.29
СК	96	0.48	0.20
НГ	19	0.28	0.23

**Таблица 3.** Сопоставление показателей превращения ОМУ в процессе термического растворения в различных растворителях

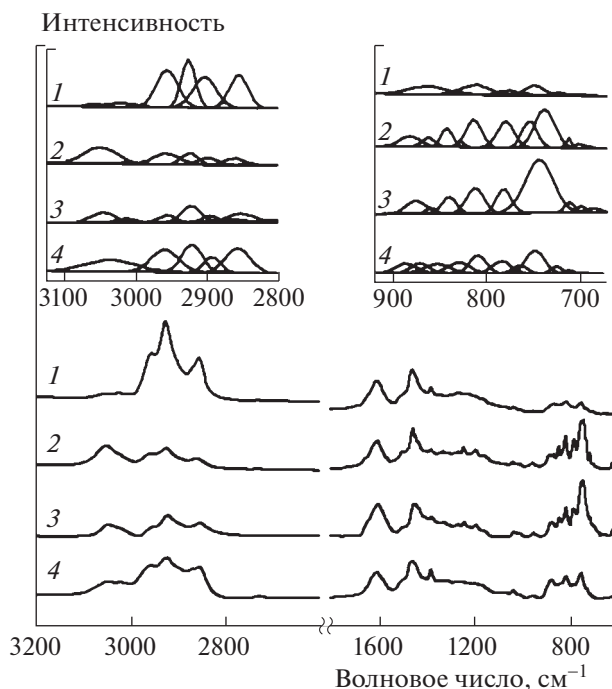
Растворитель	Конверсия угля, %	Содержание нерастворимых веществ, мас. %		Внешний вид продукта	Температура размягчения, °С
		в толуоле ( $\alpha$ -фракция)	в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция)		
1-Метилнафталин	50	32	25	Вязкожидкая масса	—
ТСПК	0	0	70	Твердый, непластичный	>130
АФСК	85	30	6	Твердый, пластичный	76
СК	78	35	7	То же	86
НГ	76	23	8	Вязкожидкая масса	—

личных растворителях при температуре 380°С. Видно, что высококипящие растворители АФСК, СК и НГ обеспечивали достаточно высокую степень превращения органической массы угля в растворимые вещества. В среде АФСК конверсия угля достигала 85%, 1-метилнафталин был менее эффективен, а в среде ТСПК растворимые продукты из угля вовсе не образовывались, напротив, в продуктах повышалось количество нерастворимых веществ. Выход газообразных продуктов во всех случаях не превышал 1.0%. В основном образовывались  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$  и немного  $CO$  и  $CH_4$ .

Растворимые продукты, за исключением продуктов, полученных в 1-метилнафталине и НГ, представляли твердые вещества, температура размягчения которых составляла от 76 до >130°С. По данным анализа группового состава, в продуктах, полученных в АФСК, СК и НГ, содержание веществ, не растворимых в хинолине, не превышало 8%, в 1-метилнафталине — 25%. Продукт после реакции угля с ТСПК на 70% состоял из нерастворимых в хинолине веществ, в то время как в исходной углемасляной пасте (т.е. до реакции) их доля составляла 33%. Это свидетельствует о том, что в ходе реакции смола ТСПК в значительной степени подвергалась поликонденсации с веществами органической массы угля с образованием нерастворимых веществ. Таким образом, в исходном виде она практически непригодна в качестве растворителя для данного процесса.

В ИК-спектрах полученных пекоподобных продуктов (рис. 4) наблюдались интенсивные полосы поглощения алифатических структур в об-

ласти 3000–2800  $cm^{-1}$ , при 1460–1370  $cm^{-1}$  и полосы поглощения для ароматических соединений в области 3100–3000  $cm^{-1}$ , 1600  $cm^{-1}$  и при 900–

**Рис. 4.** ИК-спектры обеззоленного продукта, полученного в процессе терморастворения угля в различных растворителях: 1 – ТСПК; 2 – АФСК; 3 – СК; 4 – НГ.

**Таблица 4.** Характеристики молекулярного состава продуктов термического растворения угля по данным ИК-спектроскопии

Растворитель	Ароматичность ( $H_{ar}$ ), %	Степень замещения ( $A_{730}/A_{700-900}$ )	Отношение $CH_3/CH_2$
ТСПК	22	0.19	0.61
АФСК	72	0.42	0.24
СК	63	0.47	0.19
НГ	30	0.27	0.25

700 см<sup>-1</sup>. Рассчитанные по ИК-спектрам характеристики молекулярного состава сопоставлены в табл. 4. Индекс ароматичности  $H_{ar}$  уменьшался в ряду растворителей в следующем порядке: АФСК > СК > НГ, отношение  $CH_3/CH_2$  составляло от 0.19 до 0.25. Продукт, полученный в среде НГ, отличался невысокой ароматичностью ( $H_{ar} = 30\%$ ), а ароматические кольца имели повышенную степень замещения.

Таким образом, результаты по терморастворению угля показали, что эффективность процесса в большой степени зависит от типа растворителя, его химической природы. Наиболее эффективно процесс протекал в АФСК и СК, молекулярный состав которых характеризовался высокой ароматичностью, низкой степенью замещения ароматических колец. В их составе обычно в существенном количестве содержатся производные хинолина, карбазола, индола, фенола [20]. Такие соединения обладают сольватирующими свойствами по отношению к углю и продуктам деструкции и способствуют их сольubilизации и переходу в раствор. В большом количестве содержатся поликонденсированные ароматические углеводороды такие, как фенантрен, антрацен, пирен, и в незначительном количестве — частично гидрированные ароматические углеводороды (производные пирена, антрацена). Такие молекулы содержат активные атомы водорода и способны стабилизировать радикальные частицы, образующиеся при термолизе ковалентных связей. Важно также отметить, что использованный уголь имел сравнительно низкую температуру размягчения. В условиях реакции частицы угля в среде жидкофазного пастообразователя находились в пластическом состоянии, что способствовало эффективному взаимодействию с молекулами растворителя. Таким образом, благоприятное сочетание свойств пастообразователей и угля обуславливало наиболее эффективное протекание процесса терморастворения в среде АФСК и СК с образованием ароматических углеводородных продуктов. По составу они характеризуются высоким содержанием полиароматических веществ и могут служить источником получения заменителя каменноугольного пека.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований определены основные показатели термического растворения каменного угля марки ГЖ в среде различных технических полиароматических растворителей-пастообразователей.

Установлено, что наиболее эффективно процесс термического растворения протекает в среде смолы коксования и антраценовой фракции смолы коксования с выходом хинолин-растворимых продуктов из угля до 78–85%.

Полученный продукт терморастворения представлял твердую пекоподобную массу с температурой размягчения 76–86°C, содержащую преимущественно хинолин-растворимые вещества, содержание хинолин-нерастворимых веществ не превышало 7–8%. По составу полученные продукты характеризуются высоким содержанием полиароматических веществ и могут служить источником получения заменителя каменноугольного пека.

Применение нефтяного газойля в качестве растворителя менее эффективно, тяжелая смола полукоксования для этих целей практически непригодна из-за интенсивно протекающих процессов поликонденсации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menéndez R. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1608.
2. Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю., Остронов Б.Г. // Рос. хим. журн. 2004. № 5. С. 64.
3. Рудыка В.И., Малина В.П. // Кокс и химия. 2010. № 12. С. 2.
4. Boenigk W., Gilmet G.H., Schnitzler D. // Light Metals 2002: Proceedings of the International Symposium on Enabling Technologies for Light Metals and Composite Materials and their End-Products. Montreal, Canada. 2002. P. 519.
5. Андрейков Е.И., Красникова О.В., Амосова И.С. // Кокс и химия. 2010. № 8. С. 39.
6. Бейлина Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями: автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 2000. 53 с.
7. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Marakushina E.N., Frizorger V.K. // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49 P. 213.

8. *Kuznetsov P.N., Marakushina E.N., Kazbanova A.V., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kositsyna S.S.* // Amer. J. Appl. Sci. 2016. V. 13. № 1. P. 7.
9. *Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I.* // Fuel. 2008. V. 87. P. 592.
10. *Yoshida T., Li C., Takanohashi T.* // Fuel Proc. Tech. 2004. V. 86. P. 61.
11. *Takanohashi T., Shishido T., Saito I.* // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 1779.
12. Technical and economical assessment of mild coal extraction. Subcontract No 2691-UK-DOE-1874. Final report. University of Kentucky. Center for Applied Energy Research and New Carbon LLC. Consortium for premium carbon products from coal. October, 2005. 30 с.
13. *Stansberry P.G., Zondlo J.W., Wombles R.H.* // Light Metals. 2001. P. 581.
14. *Калечиц И.В., Коробков В.Ю., Головин Г.С.* // ХТТ. 1994. № 1. С. 36.
15. *Кричко А.А., Гагарин С.Г., Макарьев С.С.* // ХТТ. 1993. № 6. С. 27.
16. *Маракушина Е.Н., Кузнецов П.Н., Бурюкин Ф.А., Косицына С.С.* // Фундаментальные исследования. 2015. № 12. С. 474.
17. *Korolev Yu.M., Gagarin S.G.* // Solid Fuel Chem. 2003. № 3. P. 13.
18. *Скрипченко Г.Б.* // ХТТ. 2009. № 6. С. 7.
19. *Sobkowiak M., Painter P.* // Fuel. 1992. V. 71. P. 1105.
20. *Дмитриев М.М., Обуховский Я.М.* Краткий справочник коксохимика. М.: Metallurgizdat, 1960. 254 с.